

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭55—37797

⑯ Int. Cl.³
H 01 M 10/38

識別記号

厅内整理番号
6412—5H

⑯ 公開 昭和55年(1980)3月15日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ 非水性 2 次電池

⑰ 特願 昭54—114339

⑰ 出願 昭54(1979)9月7日

優先権主張 ⑰ 1978年9月8日⑯ 米国(US)

⑯ 940722

⑰ 発明者 フランシス・ジョセフ・ディ・
サルヴォ・ジュニヤ
アメリカ合衆国07932ニュージ
ヤーシイ・モリス・フロアハム
・パーク・ワシントン・ストリ
ート13

⑰ 発明者 ドナルド・ウインスロウ・マー

五一

アメリカ合衆国07060ニュージ
ヤーシイ・サマーセット・ウォ
ーレン・オールド・スターリン
グ・ロード29

⑰ 出願人 ウエスター・エレクトリック
・カムバニー・インコーポレー
テッド

アメリカ合衆国10038ニューヨ
ーク・ニューヨーク・ブロード
ウェー222

⑰ 代理人 弁理士 岡部正夫 外3名

明細書

1. 発明の名称 非水性 2 次電池

2. 特許請求の範囲

1. 陰極、電解質及び陽極を有し、この陽極が単位電池容積少なくとも 60 立方オンクストロームを持つ導電性ルルル構造の遷移金属二酸化物を有することを特徴とする非水性 2 次電池。
2. 特許請求の範囲第 1 項の電池において、その遷移金属二酸化物が公称原子組成 $M_{0.2}$ を有し、M が Ru, Os, Ir, Mo, W 及び V から選択された少なくとも 1 種であることを特徴とする非水性 2 次電池。
3. 特許請求の範囲第 1 項又は第 2 項の電池において、その電解質がプロピレンカーボネート中の過塩素酸リチウムを有することを特徴とする非水性 2 次電池。
4. 特許請求の範囲第 1 項、第 2 項又は第 3 項の電池において、その陰極がリチウムを

有していることを特徴とする非水性二次電池。

5. 特許請求の範囲第 2 項の電池において、M が Moy_{1-y} であり、y が実質上 0.2 以上 1.0 以下であることを特徴とする非水性 2 次電池。
6. 特許請求の範囲第 4 項の電池において、その陰極が $LiW_{0.2}$ を有していることを特徴とする非水性 2 次電池。
7. 特許請求の範囲第 6 項の電池において、M が Ru をあることを特徴とする非水性 2 次電池。
8. 特許請求の範囲第 1 項の電池において、その陽極が電導率少なくとも $10,000 (S/cm)^{-1}$ を有することを特徴とする非水性 2 次電池。
9. 特許請求の範囲第 8 項の電池において、その遷移金属二酸化物が RuO_2 , $O_{2}O_2$, Ir O_2 及び MoO_2 から選択されることを特徴とする非水性 2 次電池。

(1)

—461—

(2)

10. 特許請求の範囲第8項又は第9項の電池において、その電解質がプロピレンカーボネート中の過塩素酸リチウムを有することを特徴とする非水性2次電池。

本発明の詳細な説明

本発明は非水性2次電池に関するものである。

近年、非水性2次電池が著しく注目されているが、これは小型の電子応用機器、例えば電卓、時計及びサーキットボードに用いる電池を得ることができるのである。この電池によれば現在使用されているニッケルカドミウム電池の欠点のいくつか、即ち自己放電、低電圧、が克服される。多くの材料はこの様な電池の陽極材料の候補品と考えられている。2次電池の陽極材として特に有用なためトポケミカル反応を行うある種の材料に大きな注目が向けられている。一般的に言えば、トポケミカル反応はホストの本質的な特徴を維持するホスト及びゲストの生成物と共にゲスト

(3)

より重量が軽くそして単位重量及び単位容積の両者について高いエネルギー密度を与えることができる。第2に、成化物は典型的には硫化物より毒性が少なく、したがつてこれより一緒に動作させやすい。

数種の金属酸化物が電池中の陽極材として調べられている。例えば、 MnO_2 がイケダ等によつて研究され（マンガン・ジオキサイド・シンボジウム講義録 1, 3-8-4 (1975)）； TiO_x (ここで x は 2.0 ~ 2.9) がカメンスキーによって研究され（米国特許第 3,873,369 号）；そして V_2O_5 がディとサリバンによつて研究されている（米国特許第 3,655,555, 5,855 号）。

これらの研究は各金属酸化物が非水性電池中の陽極材料の有望な候補物であることを示しているけれども、これらは範囲が限定される。これらの材料は一次電池中の陽極材料の候補物としてのみ研究され、そしてこれらの研究は二次電池の製造における陽極材料の結

(5)

特開 昭55-37797(2)

種が内位添加されるホスト格子を含んでなる。構造変化が最小であれば、この過程は内位添加と呼ばれそして全反応はほとんど容易な可逆性である。この反応がレドックス形のものであれば、内位添加反応の可逆性は2次電池のベースを形成することが可能である。

ホスト物質の数種のものはアルカリ金属、例えばリチウム又はナトリウムをゲスト種及び陰極物質として使用する室温電池中の陽極物質の候補物と見なされている。この様な種類のある物はファンデルワールス結合の層状遷移金属のジカルコゲン化合物によつて形成され、ここで MX_2 と $LIMX_2$ との間の構造変化 ($M =$ 第 IVB, VB, VIB 族, $X = S$ 又は Se) はリチウム又はナトリウム原子を供給するため MX_2 層の少量の分離のみを含んでいる。

しかし、硫黄又はセレンを含有する化合物は他の因子が同じであれば少なくとも二つの理由から酸素を含有する化合物より望ましくない。第1に酸化物は硫化物及びセレン化物

(4)

品及び化学構造の両者の重複性を認識していなかつた。

本発明は陰極、電解質及び陽極からなる非水性二次電池を提供するものであり、そしてその陽極は単位電池容積少なくとも 60 立方センチメートルを有する電導性のルチル構造の遷移金属二酸化物を含んでいるのである。

単位電池少なくとも 60 立方センチメートルのルチル構造を有しそして電導性である遷移金属二酸化物が非水性二次電池特にリチウム含有の陰極を用いる電池の有用な陽極材料であることを発見した。この金属二酸化物は公称原子組成 Mo_2 を有し、そして M は好ましくは Ru, Ir, Os, V, Mo 及び Ta から選択された少なくとも 1 種のものである。単位電池の大きさと金属二酸化物の電導性はホスト構造中へのリチウムの導入の制御の限界パラメーターであることが判明し、それは活性陽極材料と内位添加過程の可逆性を形成する。これらのパラメーターはリチウム拡散路の大

(6)

きさと合体されるリチウムに利用できる位置
数の両者に影響を及ぼすことが考えられる。

特に有望な遷移金属二酸化物には $\text{RuO}_{2-y}\text{IrO}_2$,
 OsO_2 及び MoO_2 がある。

本発明を添付図面を参照して更に詳しく述べ
説明する。

第1図はルチルの結晶構造を示す。

第2図は横軸の時間 (hr) に対して電圧
(ボルト) をプロットしたもので、この電圧
は RuO_2 を作用陽極電極の材料として用いる
電池についての、時間の関数としての電池電圧
である。

第3図は横軸の時間 (hr) に対して電圧
(ボルト) をプロットしたもので、この電圧
は OsO_2 を作用陽極材料として用いる電池に
ついての、時間の関数としての電池電圧であ
る。

、第4図は横軸の時間 (hr) に対して電圧
(ボルト) をプロットしたもので、この電圧
は IrO_2 を作用陽極材料として用いる電池に

(7)

なることはこれらのチャネルを経て生ずると
考えられる。

この構造はある種の金属のために図示され
た理想的な構造から変動が可能である。例え
ば、多數の金属例えば V, Mo, W, Te 及び
 Re については、金属二酸化物の単位電池構
造は、[001] 軸に沿う金属イオンの共有
結合体、及び4面体又は単斜晶の超格子の効
果のためひずむ。この強い金属-金属結合は
低い c/a 比で反射される。例えば、この c/a
比は RuO_2 では 0.692, MoO_2 では 0.577
である。 MoO_2 化合物は金属-金属結合を有す
るが、前者化合物は有さない。第1表に示す
データは、リシエート化 (Lithiation) に
際しその c/a 比は最もリシエート化されたル
チルが対の化合物に比較してわずか減少し、
そして完全にリシエート化された単位電池の
容積はリシエート化されないホストの単位電
池のそれに対して 1.0 パーセント～2.0 パー
セント減少することを示している。この c/a

(8)

についての、時間の関数としての電池電圧である。

第5図は横軸の時間 (hr) に対して電圧
(ボルト) をプロットしたもので、この電圧
は MoO_2 を作用陽極材料として用いる電池に
ついての、時間の関数としての電池電圧である。

第6図は横軸の時間 (hrs) に対して電圧
(ボルト) をプロットしたもので、作用陽極
材料として RuO_2 、陰極材料として LiNO_2 を
用いる電池についての、時間の関数としての
電池電圧である。

ホストのルチル結晶構造は作用陽極材料を
形成し、これを第1図に示す。これは一般に
4面体電池の [001] 方位に沿い端部共有
の無限鎖を形成する 8面体に配位金属イオン
を備えている 6面体密充填格子と述べる
ことが可能である。この鎖は隅を共有するこ
とによつて架橋され同数の同一の空席のチヤ
ンネルを形成する。リチウムがホスト中に入

(9)

比はリシエート化に際し RuO_2 及び OsO_2 につ
いて鋭く減少し、かくして著しい金属-金属
結合の形成を示す。

単位電池の大きさとルチルの電導性の両者
は、この金属二酸化物が二次電池中で作用陽
極として使用される場合には限界パラメータ
であることが判明した。

第1表のデータは単位電池の大きさと、單
位電池の大きさの変動を示しておりこれはリ
シエート化を容易にする。容易なリシエート
化を可能にする化合物のすべてが約 6.0 A^3
を超える容積を持つ単位電池を有することが
見い出された。 $\text{Mo}_y\text{V}_{1-y}\text{O}_2$ であつて y が 0.0
以上 1.0 以下のものについては単位電池容積
は y について顕著に増大しそしてリチウムの
合体は室温では約 0.2 以上の y について生す
る。リシエート化は y が 0.5 以上の場合に更
に容易に生ずる。形成されたすべての Li_xMo_2
のルチル構造化合物は x 約 1.0 以上の値に対
しては容積少なくとも 7.0 A^3 を有する。

(10)

第 1 表

化合物	c/a	V(Å³)	ΔV/V
RuO ₂	0.692	62.64	
Li _{1.5} RuO ₂	0.552	70.80	0.130
OsO ₂	0.708	64.36	
Li _{1.5} OsO ₂	0.541	74.45	0.157
IrO ₂	0.701	63.85	
Li _{1.5} IrO ₂	0.655	75.75	0.186
Mo _{0.5} V _{0.5} O ₂	0.616	61.66	
Li _{1.0} Mo _{0.5} V _{0.5} O ₂	0.551	71.43	0.158
MoO ₂	0.581	65.05	
LiMoO ₂	0.542	73.16	0.125
VO ₂	0.572	66.20	
Li _{1.0} VO ₂	0.533	73.22	0.106

6.0 Å³が非リシェート化構造の限界寸法であるものは、リストしないが約6.0 Å³以下の単位電池容積を持つ化合物を試験することによって示される。例えばCrO₂は単位電池5.7.0.2 Å³を有し、単位電池当りリチウムイオン0.8を混ぜることができ、しかし副生反応

01

物はすべて電導性であり、即ちこれらは好ましくは100(Ωcm)⁻¹を越える電導性を有する。この高い電子伝導性はリチウムイオン間のクーロン反発をさえぎるリチウムの混入を助けるものと考えられる。したがつて、電導性はできるだけ高くあるべきである。好ましい例においては陽極の導電率は少なくとも10.0.0.0(Ωcm)⁻¹である。RuO₂, OsO₂及びIrO₂はこの範囲の導電率を有する。高導電率の必要性はリチウムの含有が非金属ルチル、TiO₂及びNbO₂でできないことによつて示される。しかし、高導電率は容易なりチウムの含有に必要であるので、リチウム含有の確保には十分ではない。例えば、単位電池容積5.8.9.7 Å³を有するVO₂は、小さい単位電池容積のため、金属絶縁体転移温度6.9.0以上の温度でさえ、リチウムを含有しない。

したがつて、単位電池容積少なくとも6.0 Å³のルチル結晶構造を有しそして導電性で

特開昭55-37797(4)
生成物の発生はない。安定な層状形態のLi
CrO₂は単位電池容積7.8.5 Å³を有し、これはルチルCrO₂に対しても3.8パーセントの単位電池容積増である。ルチルMnO₂は単位電池5.5.5.8 Å³を有しそしてリチウムを混入するが、得られた生成物は岩塩構造を有する。このリシェート化構造は3.3パーセントの単位電池容積がルチルのMnO₂より増大するので、同数の配合単位については、容積7.3.9オングストロームを有する。CrO₂もMnO₂もいずれもが二次電池用の好ましい作用陽極材を形成しない。この理由はこの様な大きい容積の変動と同じ結晶構造を維持する困難性にある。リシェート化前後の結晶構造の同一であることは容易な可逆性のために困難であることが見い出されそしてこの様な同一性は、単位電池容積の相違がリシェート化及び非リシェート化構造の2.0パーセントの間を越える場合は維持が困難である。

リチウムを混ぜたルチル構造の金属二酸化物

02

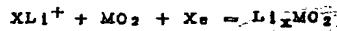
ある転移金属二酸化物は、リチウムが作用陽極材である二次電池中の作用陽極材として有用である。遷移金属はこの用途ではメンテレエフの周期律表の第VIA族及び第VII族を含むものとして定義される。この作用陽極材は公称原子式MO₂としてここでは遷移金属と表現することができる。好ましい具体例においては、MはRu, Ir, Os, V, Mo及びVからなる群から選択された少なくとも1種である。電池は2週間以上にわたつて自己放電をしなかつた。

電池は金属酸化物陽極を適当な陰極から隔離してそして両電極を電導性の非水性電解質で相互接触して作ることができる。電解質は陰陽両電極材料と非反応性であるべきである。適当な電解質にはプロピレンカーボネート中に過塩素酸リチウム及びジオキサン中にリチウムヘキサフルオロアルセネートのものがある。適当な電流コレクターは陰陽電極と接触して電流は外部回路によつて牽引される。

03

電池は充電状態でも放電状態でもいすれでも製造することが可能である。充電状態で製造される場合は、作用陽極材を形成する金属、二元化物は「ハンドブック・オブ・プレバラティプ・イノーガニツク・ケミストリー」Ed. G. Brauer, Academic Press, N. Y., N. Y. に述べられているのと同じ方法で作ることが可能である。この電池はルチル構造 MnO_2 をヘキサン中の $n-BuLi$ と反応することによつて放電状態で製造することができる。この反応は実質上のリチウムの含有をもたらし、そして Li_xMnO_2 ; $1.0 \leq x \leq 1.0$ をもたらす。

リシエート化はリチウム含有の陰極を有する電池の作用陽極材としてルチルが使用される場合に電気化学的に進行する。このカソード反応は次式で表わすことができる。



本発明を実施例によつて説明する。

実施例で述べる電池のすべてにおいて、電解質はプロピレンカーボネート中に過塩素酸

(5)

を示した。

実施例4：第5図は MnO_2 陽極の電池に関するもので、電池電圧（ボルト）そして横軸に時間（hr）及びリチウム含有量を示す。陰極はリチウムであつた。電池は6.0 mAhの MnO_2 を含有しそして0.15 mAで循環された。その循環数は表示した。

RuO_2 , O_8O_2 及び IrO_2 電池の電圧は各サイクルを通じて比較的一定している。X線データは、公称組成 Li_xMnO_2 , $M = Ru, O_8, Ir$, $1.0 \leq x \leq 1.0$ が限界組成 MnO_2 及び $LiMnO_2$ の適当な比率であるという仮定を裏付ける。これらのルチルは明らかに一つの Li/M を超えそして唯一の8面体位置/Mが利用できるので、リチウムイオンがリシエート化化合物中のある複数の4面体位置を占有することが仮定される。

WO_2 のリシエート化のポテンシャルは、電池が陰極材として $LiWO_2$ を用いて作ることができると十分なだけ低い。リチウムの内位添

(6)

特開 昭55-37797(5)

リチウムのものであつた。用語の「循環されるサイド」は電池が述べられる定電流で放電されたことを意味する。

実施例1：第2図は RuO_2 陽極電池についてのもので、縦軸は電池電圧（ボルト）、横軸は時間（hr）及びリチウム含有量である。陰極はリチウムであつた。この電池は9.7 mAhの RuO_2 を含有し0.15 mAで循環された。循環数を表示した。

実施例2：第3図は O_8O_2 陽極の電池についてのもので、縦軸は電池電圧（ボルト）、横軸は時間（hr）及びリチウム含有量である。陰極はリチウムである。この電池は2.5 mAhの O_8O_2 を含有しこれは0.15 mAで循環された。この循環サイクル数を示した。

実施例3：第4図は IrO_2 の陽極電池のもので、縦軸に電池電圧（ボルト）、横軸に時間（hr）及びリチウム含有量を示す。陰極はリチウムであつた。電池は28.4 mAhの IrO_2 を含有し、0.15 mAで循環されたその循環

(7)

加の低ポテンシャルは劣るリチウムのメツキ効率の問題点をさける電池の製造の可能性を提供する。

実施例5：第6図は RuO_2 陽極と $LiWO_2$ 陰極を有する電池に関するもので、縦軸に電池電圧（ボルト）、横軸に時間（hr）及びリチウム含有量を示す。この電池は35.4 mAhの RuO_2 及び12.5 mAhの $LiWO_2$ を含有しそして0.25 mAで循環された。循環数は表示した。

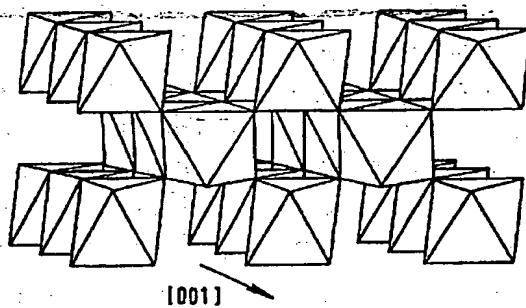
この電池は完全な固体状の形状にすることができる。例えば標準的なスパッタリング法を、3層の薄被膜構造 $WO_2/LiNbO_3/RuO_2$ を形成するために使用することができる。この構造は次いで $n-BuLi$ で処理してその後充電することができる放電の $WO_2/LiRuO_2$ 電池を形成することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図はルチルの結晶構造を示す。第2図は時間（hr）軸に対して電圧（ボルト）をプロットしたもので、これは RuO_2 を作用側

(8)

FIG. 1



極材として用いる電池についてのものである。第3図は時間 (hrs) 軸に対して電圧 (ボルト) をプロットしたもので、これは LiO_2 を作用陽極材として用いる電池についてのものである。第4図は時間 (hrs) 軸に対して電圧 (ボルト) をプロットしたもので、 IrO_2 を作用陽極材とする電池についてのものである。第5図は時間 (hrs) 軸に対して電圧 (ボルト) をプロットしたもので、 MoO_2 を作用陽極材とする電池についてのものである。第6図は時間 (hrs) 軸に対して電圧 (ボルト) をプロットしたもので、作用陽極材として RuO_2 、陰極材として LiWO_4 を用いる電池についてのものである。

09

FIG. 3

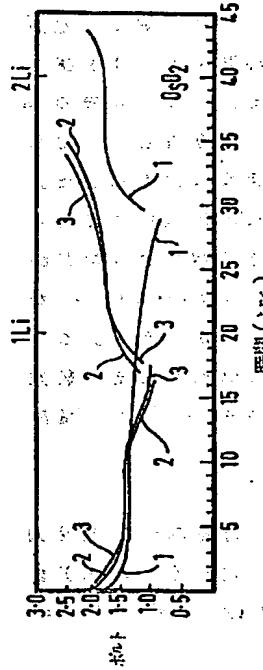


FIG. 4

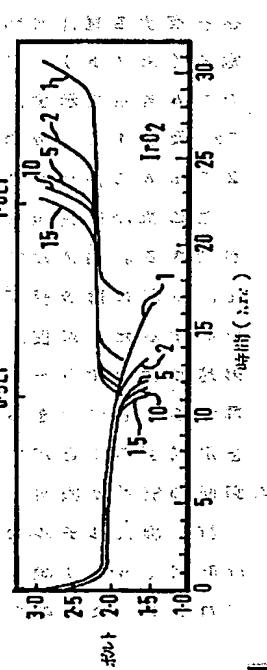


FIG. 2

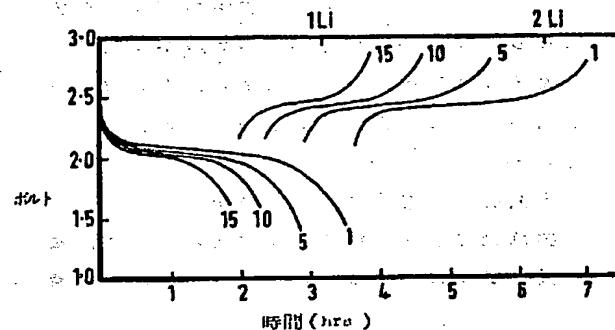


FIG. 5

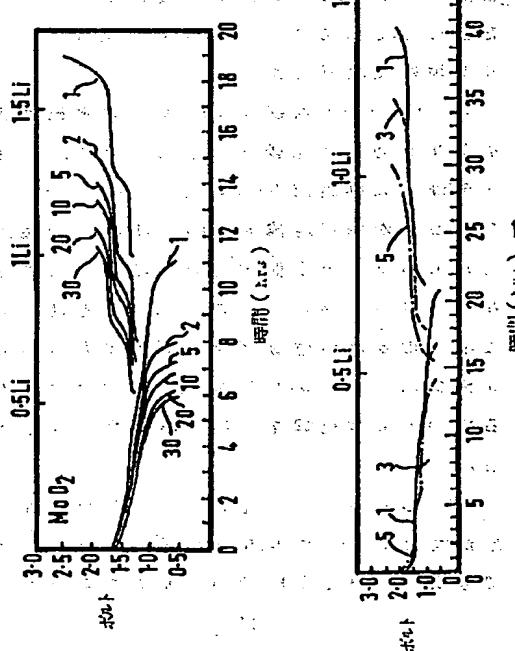


FIG. 6

